

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323006

(P2001-323006A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 F 4/40 | | C 0 8 F 4/40 | 4 F 0 7 1 |
| 2/22 | | 2/22 | 4 J 0 0 2 |
| 220/18 | | 220/18 | 4 J 0 1 1 |
| C 0 8 J 5/00 | C E U | C 0 8 J 5/00 | C E U 4 J 0 1 5 |
| C 0 8 L 27/06 | | C 0 8 L 27/06 | 4 J 1 0 0 |
| 審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 22 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2001-142815(P2001-142815)

(22) 出願日 平成13年5月14日(2001. 5. 14)

(31) 優先権主張番号 6 0 / 2 0 3 4 9 7

(32) 優先日 平成12年5月12日(2000. 5. 12)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー

ROHM AND HAAS COMPA
NY

アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル
バニア州 フィラデルフィア, インディペ
ンデンス モール ウェスト 100

(72) 発明者 ロバート・ジュリアン・スミス

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19438,
ハーレーズビル, メイン・ストリート・
854

(74) 代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック添加剤ポリマー組成物

(57) 【要約】

【課題】プラスチック添加剤としての使用に好適な、より大きな分子量を有するポリマーの効率的な製造方法の提供。

【解決手段】1以上のエチレン性不飽和モノマーを、水性媒体中でフリーラジカルレドックス開始剤システムの存在下にエマルジョン重合する工程を含むプラスチック添加剤ポリマー粒子の水性ディスページョンの調製方法であって、フリーラジカルレドックス開始剤システムが酸化剤、還元剤、およびモノマー重量に基づいて、合計で0.01から5.00ppmの鉄および銅の金属イオン種を含む、方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1以上のエチレン性不飽和モノマーを、水性媒体中でフリーラジカルレドックス開始剤システムの存在下にエマルジョン重合する工程を含むプラスチック添加剤ポリマー粒子の水性ディスパージョンの調製方法であって、フリーラジカルレドックス開始剤システムが酸化剤、還元剤、およびモノマー重量に基づいて、合計で0.01から5.00ppmの鉄および銅の金属イオン種を含む、方法。

【請求項2】エチレン性不飽和モノマーが重合され、20万から1500万g/モルの範囲のポリマー分子量を達成する、請求項1記載の方法。

【請求項3】20℃で1気圧における0.5重量%の亜硫酸水素ナトリウム水性溶液中の溶存酸素濃度に対して測定された際に、水性媒体が0ppmよりも大きく10ppmまでの範囲の溶存酸素濃度を有する、請求項1記載の方法。

【請求項4】1以上のエチレン性不飽和モノマーを含む1以上の追加のモノマー混合物を引き続き加え、1以上のフリーラジカル開始剤システムを用いて1以上の追加のモノマー混合物を重合する工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

【請求項5】熱可塑性樹脂の特性を改質するためのポリマー組成物であって、水性媒体中での1以上のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカルレドックス開始剤システムの存在下におけるエマルジョン重合であって、フリーラジカルレドックス開始剤システムが酸化剤、還元剤、およびモノマー重量に基づいて、合計で0.01から5.00ppmの鉄および銅の金属イオン種を含むエマルジョン重合により調製されたポリマー粒子を含む組成物。

【請求項6】1以上のエチレン性不飽和モノマーが、55から97重量%のメチルメタアクリレート、3から20重量%のn-ブチルアクリレート、および0から25重量%のn-ブチルメタアクリレートを含み、ポリマー粒子が100万から1500万の範囲のポリマー分子量を有する、請求項5記載の組成物。

【請求項7】ポリマー分子量が650万よりも大きい、請求項6記載の組成物。

【請求項8】ポリマー粒子がそれぞれゴム状コアダメイン、および該ゴム状コアダメインを取り囲む硬いシェルドメインを有する、請求項5記載の組成物。

【請求項9】(a)1から99重量%の熱可塑性樹脂、および(b)99から1重量%の、熱可塑性樹脂の特性を改質するためのポリマー組成物であって、水性媒体中での1以上のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカルレドックス開始剤システムの存在下におけるエマルジョン重合であって、フリーラジカルレドックス開始剤システムが酸化剤、還元剤、およびモノマー重量に基づいて、合計で0.01から5.00ppmの鉄および銅の

金属イオン種を含むエマルジョン重合により調製されたポリマー粒子を含む組成物、を含む熱可塑性樹脂ブレンド。

【請求項10】ブレンドが、(a)100部の塩化ビニル熱可塑性樹脂、および(b)15phrまでの改質ポリマー組成物であって、1以上のエチレン性不飽和モノマーが、55から97重量%のメチルメタアクリレート、3から20重量%のn-ブチルアクリレート、および0から25重量%のn-ブチルメタアクリレートを含み、ポリマー粒子が300万から1200万の範囲のポリマー分子量を有する、請求項9記載の組成物。

【請求項11】請求項9または10記載の熱可塑性樹脂ブレンドから形成される物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、プラスチック添加剤として有用なポリマー粒子を調製するための改良されたレドックス重合プロセス、プラスチック添加剤として有用な改良されたポリマー粒子、これらのポリマー粒子を含む熱可塑性樹脂ブレンド、これらの熱可塑性樹脂ブレンドを含む物品に関する。これらの改良されたプロセスは開始速度を増大させ、合成のために必要な全体の時間を短縮する。さらに、これらの改良されたプロセスは効果的に400万よりも大きな分子量を有するポリマー粒子を提供し、これはたとえば塩化ビニルフォームのようなプラスチック加工助剤として特に有用なものである。

【0002】熱可塑性樹脂はそれらの加工特性および/または物理特性を改良するために種々のポリマー添加剤を必要とする。そのような樹脂用のポリマー添加剤の例としては、衝撃強度を改良するための耐衝撃性改良剤（たとえば部分破壊の低減および/または切断性）、樹脂の加工性を最適化しプロセス効率を向上させるためのレオロジー特性を調節するための加工助剤（フォーム密度および/または表面外観の調節）があげられる。プラスチック添加剤ポリマー粒子の水性ディスパージョンからの添加剤の調製は公知であるが、プロセス効率とこれらの添加剤の特性の両者を向上させるための必要が引き続き存在している。

【0003】発泡および熱成形のようなある種の熱可塑性プラスチックの加工用途において重要な、熱可塑性樹脂の溶解強度を向上させるために加工助剤が有用である。熱可塑性樹脂の加工助剤は典型的には、ビニル芳香族、(メタ)アクリロニトリルおよび/またはC1-C4アルキルメタアクリレートモノマーのような、エチレン性不飽和モノマーから重合された単位を有するポリマーおよびコポリマーである。加工助剤は典型的にはエマルジョン重合法を使用して調製され、20-500nmの平均直径のポリマー粒子を得る。これは典型的には、200,000から6,000,000g/モルの範囲の分子量を有する。加工助剤は典型的には、25℃よりも高いT_gを有し、典型的には乾燥して単離され、自由

流動粉末を形成する。粉末粒子は50-500ミクロンの平均直径を有する。これらの粉末は引き続いて熱可塑性樹脂配合物に加えられる。熱可塑性樹脂配合物中で使用される加工助剤の量は、樹脂の種類および用途により変化するが、典型的には1から15phrの間である。

【0004】耐衝撃性改良剤は典型的には多段エマルションポリマーまたはコア-シェルエマルションポリマーであって、ブタジエンおよび/またはアクリレートモノマーのホモポリマーまたはコポリマーに基づくコアもしくはゴム状段を含むものとして提供される。耐衝撃性改良剤はアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS); スチレン-アクリロニトリルコポリマー; メチルメタアクリレートポリマー; ポリ(塩化ビニル)(PVC); ポリカーボネート、ポリエステル、またはポリアミドのような種々のエンジニアリング樹脂; およびエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂などのマトリックスポリマー中で使用される。ブタジエンとスチレンの1以上のゴム状コポリマーと少なくとも1段のポリ(メチルメタアクリレート)のシェルを有する耐衝撃性改良剤は、メチルメタアクリレート-ブタジエン-スチレン(MBS)プラスチック添加剤として公知である。同様に、n-アルキルアクリレートの1以上のゴム状コポリマーと少なくとも1段のポリ(メチルメタアクリレート)もしくはそれらのコポリマーのシェルを有する耐衝撃性改良剤は、アクリル系耐衝撃性改良プラスチック添加剤(AIM)として公知である。熱可塑性樹脂配合物中に使用される耐衝撃性改良剤の量は、樹脂の種類および用途により変化するが、典型的には1から30phrの間である。

【0005】改質されるマトリックス樹脂の特性を維持または向上しつつ、これらのプラスチック添加剤の製造コストを低減することが必要とされている。従来では、合成プロセスは典型的にはレドックス開始エマルション重合を含み、開始工程が完了するまでに数時間を要する。したがって、開始のために必要とされる時間を数分に短くすることが求められていた。プラスチック添加剤の特性改良には、改質されたマトリックス樹脂ブレンドに向上された加工特性を提供することも含む。その1つの例は低密度PVCフォームを調製するためには大きな分子量(400万g/モルよりも大きい)を有する加工助剤を提供することが、必要な溶融強度を提供するために必要とされることである。たとえばスプレードライまたは凝集のような公知のエマルション回収プロセスにおいて使用して、プラスチック添加剤の乾燥粉末を調製することが更に望まれる。

【0006】レドックス開始剤は比較的低い温度でフリーラジカルを発生することにより重合を行わせることができる。レドックス開始剤はスチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、および(メタ)アクリルエステルのようなエチレン性不飽和モノマーから誘導されるビニルポ

リマーの調製のために広範に使用されている。レドックスシステムにおいては、フリーラジカルは還元剤とオキシダント(oxidant)の作用により発生する。低温で開始されることのできるエマルション重合は、一般に効率的な製造のために特に有利であり、特に優れた低温弾性を有するゴム状物質を製造するために有利である。レドックス開始システムは典型的には酸化剤(たとえば過硫酸塩またはパーオキサイド)、還元剤(たとえば亜硫酸塩)、金属イオン種、および任意のキレート剤からなる。Markらの、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 17, 355(1989)に詳細に記載されている。しかし、反応系から酸素を除去する必要があるため、レドックス重合は明らかに開始が遅い。

【0007】カトウらの米国特許第5610256号には、ビニルモノマーのレドックス重合による高分子量ポリマーエマルションの製造方法であって、レドックス重合開始剤が過硫酸塩、還元剤および活性化剤、またはハイドロパーオキサイド、還元剤、活性化剤、およびキレート剤を含むものが記載されている。高分子量およびモノマーのポリマーへの高い転化率を達成するために、カトウの方法は、20℃1気圧において0.5重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液中に対して溶存酸素濃度を測定した時に、反応系の水性相中の酸素濃度がゼロまたはそれ以下であることが必要とされ、これは少なくとも2時間の間反応媒体を窒素ガスでバブリングすることにより達成される。カトウの方法は反応温度を好ましくは50℃以下にすることを必要とする。しかし、これらの2つの要求はプロセス時間を長くし、プロセス効率を低下させる。

【0008】カトウのエマルションはペイント、接着剤、繊維、紙、および土木工学の分野で好適に使用することのできる乾燥フィルムを形成するために意図されている。その結果、カトウのポリマー粒子はソフト(たとえば約20℃よりも低いガラス転移温度を有する)であり、これらのエマルションはスプレードライのような従来のエマルション乾燥技術を使用して十分に乾燥して粉末にすることができない。そのようなエマルションの製造は、熱可塑性樹脂のためのプラスチック添加剤として使用されるスプレードライされたポリマー組成物の製造のためには有用ではない。

【0009】本発明の解決すべき課題はプラスチック添加剤として使用されるポリマー組成物を調製するための溶存酸素濃度を減少させるために長い時間を必要とせず、反応温度を50℃以下に維持することを必要としない経済的な効率のよい方法であって、乾燥により粉末を提供することのできる方法を提供することである。本発明の解決すべき他の課題は、レドックスエマルション重合技術により効率よく提供されたプラスチック添加剤加

工助剤であって、650万g/モルよりも大きな分子量を有するものを提供することである。

【0010】本発明はプラスチック添加剤として有用なポリマー組成物を調製するための新規な方法であって、米国特許第5610256号の欠点を解決するものである。本発明者らはレドックス開始フリーラジカルエマルジョン重合において銅および鉄の金属イオン種の組み合わせを使用することにより、プラスチック添加剤としての使用に好適な、より大きな分子量を有するポリマーが、銅または鉄を単独で用いる場合に比較してより効率的に調製できることを見いだした。本発明の方法は、20℃1気圧において0.5重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液中の溶存酸素濃度に対して測定したときに、溶存酸素濃度がゼロまたはそれ以下であることを必要としない。

【0011】本発明者らは、レドックス開始フリーラジカルエマルジョン重合において銅および鉄の金属イオン種の組み合わせを使用することにより、銅または鉄の金属イオン種を単独で用いる場合に比較して、実質的により大きな分子量(650万g/モルよりも大きい)を有するポリマーが得られることを見いだした。本発明者らは、レドックス開始フリーラジカルエマルジョン重合において銅および鉄の金属イオン種の組み合わせを使用して調製されるポリマー組成物は、熱可塑性樹脂の加工特性および耐衝撃性を改良するためのプラスチック添加剤としても有用であることを見いだした。

【0012】本発明の第1の態様は、1以上のエチレン性不飽和モノマーを、水性媒体中でフリーラジカルレドックス開始剤システムの存在下にエマルジョン重合する工程を含むプラスチック添加剤ポリマー粒子の水性ディスパーションの調製方法であって、フリーラジカルレドックス開始剤システムが酸化剤、還元剤、およびモノマー重量に基づいて、合計で0.01から5.00ppmの鉄および銅の金属イオン種を含む方法を提供する。

【0013】本発明の第2の態様は、熱可塑性樹脂の特性を改質するためのポリマー組成物であって、水性媒体中での1以上のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカルレドックス開始剤システムの存在下におけるエマルジョン重合であって、フリーラジカルレドックス開始剤システムが酸化剤、還元剤、およびモノマー重量に基づいて、合計で0.01から5.00ppmの鉄および銅の金属イオン種を含むエマルジョン重合により調製されたポリマー粒子を含む組成物を提供する。

【0014】本発明の第3の態様は、1から99重量%の本発明の第2の態様にかかる組成物、および99から1重量%の熱可塑性樹脂を含む、熱可塑性樹脂ブレンドを提供する。本発明のさらなる態様は、本発明の第3の態様にかかる熱可塑性樹脂ブレンドから製造される物品を提供する。本発明により達成される上記および他の目的は以下の記載により明らかにされる。

【0015】ここで使用される、用語「ステージ」とは、「ステージ」ポリマーを達成するための様々な手段を提供する米国特許第3793402号、米国特許第3971835号、米国特許第5534594号、および米国特許第5599854号のような先行技術に述べられる意味を含む、その最も広く取りうる意味を含むものと意図される。ここで使用される、用語「混合物」とは、1以上の化学化合物の組み合わせをいう。ここで使用される、用語「(メタ)アクリルエステル」とは、メタアクリル酸またはアクリル酸のアルキルエステルを包含する化合物をいう。ここで使用されるC1-C12アルキル(メタ)アクリレートとは、メタアクリル酸またはアクリル酸のアルキルエステルであって、エステルのアルキル側鎖中に1から12個の炭素原子を有するアルキルエステルをいう。ここで使用される、用語「(メタ)アクリロニトリル」とは、アクリロニトリルおよびメタアクリロニトリルの化合物をいう。ここで使用される、用語「部」とは、「重量部」を意味する。ここで使用される、用語「平均粒子径」とは、ポリマー粒子の平均直径をいう。本明細書に記載される範囲は、組み合わせ可能であり、両端の値を含む。

【0016】本発明のプラスチック添加剤ポリマー粒子の水性ディスパーションを調製するための方法においては、エマルジョン重合工程は適当な反応器中で行われ、この中で反応体(オキシダント、リダクタント、金属イオン種、モノマー、乳化剤)が適当に一緒にされ、混合され、水性媒体中で反応され、熱が反応帯に伝えられ、除去される。反応体は時間をかけてゆっくり(セミバッチシステムにおけるように、徐々に)と、またはショット(バッチ)として迅速に反応器に加えることができ、開始および成長の早い速度が、反応器温度の早い上昇によって示される。

【0017】本発明のフリーラジカルレドックス開始システムは、少なくとも1つの酸化剤(オキシダント)、少なくとも1つの還元剤(リダクタント)、および鉄および銅の金属イオン種の混合物を含む。プロセスの種々の工程において使用されることのできるフリーラジカル開始剤は、10から100℃、好ましくは55から90℃の範囲の温度で行われるフリーラジカルレドックス重合において従来使用されているものである。100℃よりも高い温度も、加圧下において使用できるように設計された装置を使用すれば可能である。単一段重合においては、開始温度は85℃以下、好ましくは55℃以下である。

【0018】レドックス開始剤システムは、オキシダントとリダクタントを含む。好適なオキシダントとしては、有機(アルキル、アリール、またはアシル)ヒドロパーオキシド、過硫酸塩、ペルホスフェート塩、または有機もしくは無機パーオキシドがあげられるが、これらに限定されるものではない。好ましいオキシダント

としては、過硫酸塩、および有機ヒドロパーオキシドがあげられる。最も好ましいオキシダントとしては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、およびト-ブチルヒドロゲンパーオキシドがあげられる。使用されるオキシダントの量は、モノマー総量に基づいて0.005重量%から1.0重量%の範囲である。使用されるオキシダントの好ましい量は0.01から0.5重量%である。使用されるオキシダントの最も好ましい量は0.0125重量%から0.25重量%の範囲である。使用オキシダントが少なすぎると、重合が起こるのかが遅すぎるか、または全く起こらない。過剰のオキシダントは、分子量の低下を引き起こす。

【0019】好適なリダクタントとしては、ナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒド、亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、またはヒドロキシルアミン塩、還元糖、メルカプタン、およびスルフィン酸誘導体があげられるが、これらに限定されるものではない。好ましいリダクタントとしては、ナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒド、メタ重亜硫酸ナトリウム、イソアスコルビン酸、亜二チオン酸ナトリウム、ナトリウムチオスルフェート、亜硫酸ナトリウムがあげられる。最も好ましいリダクタントとしては、亜二チオン酸ナトリウムがあげられる。使用されるリダクタントの量は、モノマー総量に基づいて0.01重量%から1.0重量%の範囲である。使用されるリダクタントの好ましい量は0.025重量%から0.5重量%の範囲である。使用されるリダクタントの最も好ましい量は0.05重量%から0.20重量%の範囲である。使用リダクタントが少なすぎると、重合が遅いか、または起こらない。使用リダクタントが多すぎても、重合が遅いか、もしくは起こらないか、または所望の大きな分子量が得られない場合がある。

【0020】本発明のレドックス反応は、鉄および銅の金属イオン種の混合物により触媒される。金属イオン種はそれらの可溶性塩の形態で好適に提供される。適当な可溶性鉄塩は、水に溶解する公知のものであり、硫酸第1鉄、硫酸第2鉄、塩化第1鉄、塩化第2鉄、および他の可溶性塩があげられるが、これらに限定されるものではない。反応混合物のpHに応じて、これらの鉄塩と追加のキレート剤を安定性を保つために用いることができ、たとえば第1鉄-エチレンジアミン4酢酸(Fe-EDTA)が使用できる。他のキレート剤としては公知の種々のEDTA類縁体があげられる。好ましい鉄塩としては、Fe-EDTAと硫酸第1鉄があげられる。最も好ましい鉄塩は硫酸第1鉄である。

【0021】好適な溶解性銅塩としては、水に溶解する一般的な銅塩があげられる。例としては、硝酸第2銅、塩化第1銅、塩化第2銅、硫酸第2銅、酢酸第1銅、お

よび酢酸第2銅があげられるが、これらに限定されるものではない。好ましい銅塩としては、硝酸第2銅、および硫酸第2銅があげられる。鉄または銅の非塩形態のものもFe(0)またはCu(0)として反応器に供給することができ、反応器内で可溶性塩が形成されてもよい。

【0022】鉄および銅の金属イオン種の合計量は、モノマー総重量に基づいて、好適には0.01から5.0 ppmの範囲であり、好ましくは0.05から2.5 ppmの範囲であり、最も好ましくは0.50から1.5 ppmの範囲である。別個独立に、鉄金属イオン種の量は、モノマー総重量に基づいて、好適には0.01から5.0 ppmの範囲であり、好ましくは0.025から1.5 ppmの範囲であり、最も好ましくは0.35から1.0 ppmの範囲である。別個独立に、銅金属イオン種の量は、モノマー総重量に基づいて、好適には0.01から5.0 ppmの範囲であり、好ましくは0.025から1.0 ppmの範囲であり、最も好ましくは0.15から0.50 ppmの範囲である。鉄：銅の重量比は、10：1から1：10、より好ましくは5：1から1：5、最も好ましくは2.5：1から1：2.5の範囲である。

【0023】本発明のフリーラジカルレドックス開始剤システムを用いて重合することのできるモノマーとしては、公知の1以上のエチレン性不飽和モノマーがあげられ、これらはたとえばThe Polymer Handbook, 3版, Brandrup and Immergut, Eds., Wiley Interscience, 第2章, (1989)に列記されている。

【0024】水性媒体中の溶存酸素濃度が、20℃で1気圧における0.5重量%の亜硫酸水素ナトリウム水性溶液中の溶存酸素濃度に対して測定された際に、10 ppm以下の場合には開始は迅速に進行する。開始剤が反応器に加えられたときに、好ましくは溶存酸素は8 ppm未満、最も好ましくは5 ppm未満である。酸素量が多すぎると、レドックス重合反応は適切に開始しない。溶存酸素の量は、水性媒体と不活性ガスを接触させる(たとえば窒素のスパーキング、スーピング、および/またはバブリング)ことにより調節できる。化学的な酸素スクベンジャーも使用することができる。好適な化学的酸素スクベンジャーとしては、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ジチオネート、ナトリウムチオスルフェート、ジナトリウムヒドロゲンホスフェート、亜硫酸ナトリウムがあげられるが、これらに限定されるものではない。最も好ましい化学的酸素スクベンジャーは、亜二チオン酸ナトリウムである。酸素スクベンジャーがFeおよび/またはCuの存在下または非存在下に酸素と反応することが好ましい。化学的酸素スクベンジャーの使用量はモノマー中のO₂を推奨される量に減少する

のにちょうどよい量である。あまりに多くの化学的酸素スキベンジャーは、多すぎる複生成物を生成し、Mwのようなポリマー特性を損なう。

【0025】本発明の方法において、1℃の発熱を得るために必要な時間は通常100分未満であり、典型的には50分未満であり、しばしば10分未満である。同様に、発熱ピークまでの時間は、通常100分未満であり、典型的には50分未満であり、しばしば25分未満である。好適な乳化剤としては、たとえばアルキル、アリール、アルアルキルもしくはアルカリールの硫酸塩またはスルホン酸塩、アルキルポリ(アルコキシアルキル)エーテル、アルキルポリ(アルコキシアルキル)スルフェート、または長鎖脂肪酸のアルカリ塩、たとえばオレイン酸カリウムなどのエマルジョン重合において使用されている公知のものがあげられるが、これらに限定されるものではない。好ましくはアルキルジフェニルオキシドジスルホネートである。任意に、1以上の連鎖移動剤を前記の方法の任意の工程において、プラスチック添加剤ポリマーの分子量を調節するために加えることができる。連鎖移動剤またはそれらの混合物は公知であり、たとえばアルキルメルカプタンを分子量を調節するために使用することができる。

【0026】モノマーはバッチワイズ(ショット)に加えることができ、または時間をかけて連続的に反応器に供給することができる。1以上のモノマーの第1の混合物がショットとして10-40分で加えられることが好ましい。モノマーの第1の混合物の2から12時間の間にわたる反応器への連続的な供給は、反応温度を調節することが重要な場合に有用である。モノマーの第1の混合物は、所望の粒子サイズの制御または得られるポリマーの構造的改良のために、予備形成されたポリマー分散物(「シード」ラテックス)の存在下で重合されることができる。「シード」ラテックスはしばしば、100nm以下の様な小粒子サイズであり、形成される第1段のものと同様の組成を有する。予備形成ポリマー分散物は、ゴム状物質のポリマーであることができ、コアポリマーと組成において同じか、または異なることができる。他には、それは、Myersらが米国特許第3971835号で教示するような、屈折率を調節するために存在する、例えば、ポリスチレンまたはポリ(メチルメタアクリレート)のような硬質非ゴム状ポリマーであることができる。更に本発明は、第1段の形成が完了した後には重合される、他のまたは追加の段を有するポリマー粒子を包含する。

【0027】本発明のプラスチック添加剤ポリマー粒子は、種々の量の水を含むいくつかの形態、たとえばエマルジョン、水性ディスパージョン、凝集スラリー、ウェットケーキ、または粉末のような形態で使用される。粉末形態のプラスチック添加剤ポリマー粒子は、水性ディスパージョンから種々の方法で単離することができ、好

ましい方法はスプレードライおよび凝集である。米国特許第4897462号に開示された技術を単離の間にエマルジョンに適用し、回転楕円状の生成物を得ることもでき、該生成物は乾燥された際に、公知の単離された粉末に比較して顕著な粉末流動性、低ダスト性、および大きな嵩密度を示す。本発明のプラスチック添加剤ポリマー粒子は、種々の用途に使用することができる。それらはたとえばポリ(塩化ビニル)のような熱可塑性樹脂と混合することができ、種々の用途、たとえばカレンダーされたシート、射出成形された物品、ブロー成形された物品、および任意にフォームを製造するための発泡剤を含む押出された物品、において衝撃強度を改良する。コアシェルポリマーの成分モノマーが、プラスチック添加剤ポリマー粒子の屈折率が透明な熱可塑性樹脂の屈折率に適合するように慎重に選択されたならば、得られたポリマーは透明用途において有用である。

【0028】本発明により、アクリル酸やメタアクリル酸のような酸含有ビニルモノマーを70%まで含むポリマーを調製することが可能であることを見いだした。このような場合には、そのような組成物は繊維物、構造物、およびグラフィックアートなどのコーティング用途において種々の用途が見いだされる。それらは、特に表面極性が小さい場合において、種々の表面極性を有するプラスチックのための水性エマルジョンコーティングの調製に適している。酸モノマー含有ポリマーのための、比較的小さい極性を有するプラスチックとしては、ポリオレフィン、ポリメチルメタアクリレートのようなアクリル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、およびポリ(アルキレン)テレフタレートのようなポリエステル樹脂があげられる。

【0029】ポリマー添加剤はPVCに加えて、多くのポリマーマトリックスと混合されることができ、たとえばメチルメタアクリレートのポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ポリ(エチレン)テレフタレートおよびポリ(ブチレン)テレフタレートのような芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール、およびポリオレフィンがあげられるが、これらに限定されるものではない。多くの好適なポリマーマトリックスが、たとえば、The Polymer Handbook, 3版, Brandrup and Immergut, Eds., Wiley Interscience, 第2章, (1989)などの種々のポリマー物質の文献に記載されている。そのようなブレンドの有用性は広範であり、たとえば装置およびコンピューターの操作パネルおよびハウジング、バンパーおよびボディーパネルのような自動車部品があげられる。

【0030】本発明のプラスチック添加剤は粉末、ペレットまたは水性ディスパージョンとして調製することができる。粉末は本発明の水性粒子ディスパージョンをス

ブレードライ、フリーズドライ、または凝集することにより調製できる。粉末は樹脂および他の成分に、プラスチック加工装置中で容易に直接的に加えることができる。別法として、粉末は単独または他の成分とともに最初に配合されてペレットを形成することができる。本発明により調製されたプラスチック添加剤の濃縮物も、配合プラスチック加工装置を用いて製造することができる。1以上の熱可塑性樹脂中の99重量%までの添加剤を製造することができる。本発明により調製されたプラスチック添加剤の水性ディスパージョンも樹脂に直接添加することができ、それにより最初にプラスチック添加剤を乾燥する必要性が省かれる。

【0031】本発明にかかるプラスチック添加剤は、たとえばPVC、CPVC、それらのコポリマーのような塩化ビニル樹脂、並びに多くの公知の熱可塑性樹脂、たとえばポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ABSプラスチック、SAN樹脂、それらのブレンドおよびアロイ（ただしこれらに限定されるものではない）における加工助剤として使用される。典型的には、そのような加工助剤はPVCにおいて融合を促進する（融合時間を短縮する）ために使用され、それによりPVCが樹脂の劣化をさけることのできる条件でプラスチック加工装置を使用して溶融加工することができる。そのような装置は市販されており、当業者には公知である。市販のプロセスとしては、たとえばフィルムおよびシートのカレンダーリング；シート、異形材、パイプ、フェンス、フィルム、および他の連続的に製造される押出製品の押出；熱成形；および射出成形があげられるが、これらに限定されるものではない。本発明の加工助剤は溶融物のレオロジー特性を調節するために使用される。たとえば、樹脂のカレンダー操作においては、樹脂溶融物が高い溶融強度と低い粘度を有することが望ましい。

【0032】本発明の加工助剤は典型的には、エチレン性不飽和モノマーから構成され、好ましくはC1-C20アクリリック、C1-C20メタアクリリック、ビニル芳香族、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸およびメタアクリル酸から構成される。酸モノマーが使用される場合には、加工助剤ポリマー中の酸モノマーの量が低く、好ましくは1%以下に維持されることが望ましい。モノマーの選択は典型的にはガラス転移温度(Tg)と、樹脂と加工助剤ポリマーとの相溶性を調節するために行われる。望ましいTgは用途により異なる。典型的にはPVC用の加工助剤は60から125℃の間のガラス転移温度を有する。これらのガラス転移温度は重合工程の間の共重合可能なモノマーの相対量により調節される。典型的には多量のn-アルキルアクリレート（たとえばn-ブチルアクリレートおよびエチルアクリレート）を有する加工助剤は、ガラス転移温度を低く保つために有用である。別法として、高いガラス

転移温度はC1-C3メタアクリレート、特にMMA、スチレンおよびアクリロニトリルを使用することにより得られる。コポリマー、ターポリマー、クワドポリマー（すなわち実質的に4種のモノマーからなるポリマー）なども、本発明の方法により容易に調製することができる。

【0033】本発明により調製される加工助剤は、メチルメタアクリレート、スチレン、アルファ-メチルスチレンおよびアクリロニトリルから選択される1以上のモノマーを少なくとも50%含む1以上のエチレン性不飽和モノマーの混合物から作られることが好ましい。加工助剤は以下のモノマーの重合により調製されることが更に好ましい：55から97重量%のメチルメタアクリレート、3から20重量%のn-ブチルアクリレート、および0から25重量%のn-ブチルメタアクリレート。

【0034】本発明の方法により作られた加工助剤は、20万から1500万g/モルの間の分子量(Mw)を有する。プラスチック加工装置中の樹脂ブレンドを潤滑するために有用な加工助剤は、典型的には100万以下の分子量を有する。レオロジー特性を調節するために典型的に添加される加工助剤は、好ましくは100万以上のMwを有する。発泡用途においては、より大きな分子量はより大きな膨張比とより低い密度を提供する。PVCフォーム用途では、たとえば加工助剤の分子量は典型的には300万から1200万g/モルの範囲である。100万から1000万の範囲のMwを有する加工助剤は、サイディングおよび異形材のようなPVC用途においても有用である。20万から100万の範囲の分子量を有する加工助剤は、潤滑剤としても有用である。メチルメタアクリレート(MMA)モノマーを使用して調製されたポリマーおよびコポリマーに基づく加工助剤で、4,000,000g/モルよりも大きな分子量を有するものは、大きな溶融強度と調節された泡密度を有するPVCフォーム樹脂配合物の調製に有用である。同様に、4,000,000g/モルよりも小さな分子量を有する加工助剤は、加工の間のPVC粉末の迅速な融解（溶融）を促進するPVC樹脂配合物の調製に有用である。

【0035】PVCフォームは本発明の方法により調製された加工助剤の15phr以下を使用して調製することができる。好ましくは、PVCフォームは少なくとも1phrの加工助剤を使用する。フォームコアPVCパイプ用途には、加工助剤の好ましい量は1から4phrである。他のフォームPVC用途には、好ましい量は2から10phrであり、より好ましくは3から8phrである。得られたPVCフォームは理想的には、0.9g/cc以下、好ましくは0.7g/cc以下であり、少なくとも0.2g/cc、好ましくは少なくとも0.3g/ccの密度を有する。

【0036】アクリル耐衝撃性改良剤(AIMS)は、

本発明のプラスチック添加剤ポリマー粒子を用いて調製することもできる。そのような耐衝撃性改良剤は40から100、好ましくは75から96、最も好ましくは82から94重量%の少なくとも1種のゴム状ポリマー、および0から25、好ましくは4から20、最も好ましくは6から18重量%の少なくとも1種のハードポリマーを含む。熱可塑性樹脂配合物を改質するために使用されるAIMSの量は樹脂の種類および用途により変化するが、一般には1から30phrである。PVCの耐衝撃性を改良するためには、その量は好ましくは少なくとも4phr、最も好ましくは少なくとも7phrである。

【0037】本発明のエマルジョン重合を用いてAIMS粒子が調製され、100nm以上、好ましくは100から500nm、より好ましくは100から300nmの範囲の平均粒子サイズを有する粒子が提供される。AIMS粒子のゴム状ポリマーは好ましくは球状コア粒子の形態であるが、AIMSはゴム状ドメインを有することもできる。ゴム状ポリマーは1以上のエチレン性不飽和モノマーから導かれた重合単位を含み、少なくとも1種のゴム状ポリマーのガラス転移温度は25℃未満、好ましくは0℃未満、最も好ましくは-40℃未満である。そのようなゴム状ポリマーは、アルキルアクリレート、1,3-ジエン、酢酸ビニル、シロキサン、アルファオレフィン、およびそれらの混合物のような、1以上のエチレン性不飽和モノマーから導かれた重合単位から調製されることができ。

【0038】最良の改良特性のために、特にゴム状ポリマーがBAまたは2-エチルヘキシルアクリレートのようなアクリレートモノマーから形成される場合には、ゴム状ポリマーはたとえば少なくとも1つのALMA、アリルアクリレート、DALMA、ジアリルフマレートジビニルベンゼン、ポリオールのジ-もしくはトリアクリレートエステル、ポリオールのジ-もしくはトリメタアクリレートエステルなどの、少なくとも1つの多不飽和性モノマーから導かれた単位であってゴム状架橋剤および/またはゴム状ドメイン(コア)とハードドメイン(シェル)との間のグラフトリンカーとして作用するものを、0.1から5重量部さらに含むことが好ましい。

【0039】AIMSは好ましくはハードシェルポリマーがゴム状コアポリマーにグラフトされているコア-シェルモルホロジーを有する。AIMS粒子がさらに0.01から5重量%の1以上の多エチレン性不飽和単位を含み、少なくとも1つのハードポリマーの少なくとも80重量%がゴム状ポリマーにグラフトしていることが好ましい。AIMSはゴム状ポリマードメインとハードポリマードメインとの間、またはその外側にさらなるシェルを有することができる。存在する場合には、そのようなさらなるシェルは、最初のコア/シェルポリマーの他の要求が満足されている限り、屈折率の改良のためにス

チレンのような特定のモノマーからさらに導かれることができる。以下の実施例は本発明の例示のために示されるものであり、本発明を何ら制限するものではない。

【0040】実施例1-27

プラスチック添加剤の合成

実施例において、以下の略号が使用される。

MMA=メチルメタアクリレート

BA=ブチルアクリレート

BMA=ブチルメタアクリレート

EA=エチルアクリレート

STY=スチレン

VA=酢酸ビニル

AN=アクリロニトリル

SMA=ステアリルメタアクリレート

GMAA=メメタアクリル酸

AA=アクリル酸

nDDM=n-ドデシルメルカプタン

SVS=ナトリウムビニルスルホネート

TMPTA=トリメチロールプロパントリアクリレート

ALMA=アリルメタアクリレート

SFS=ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート

SLS=ラウリル硫酸ナトリウム

tBHP=tert-ブチルヒドロパーオキシド

EDTA=エチレンジアミン4酢酸

APS=過硫酸アンモニウム

SHS=亜二チオン酸ナトリウム

SPS=過硫酸ナトリウム

CNHP=硝酸第2銅ヘミペンタハイドレート

FSH=硫酸第1鉄7水塩

GAA=氷酢酸

NH4OH=水酸化アンモニウム

DIW=脱イオン水

ポリマーシード=45%固形分エマルジョンポリマー、

52%BA, 47%MMA, 1%GMAA

%=総モノマーに対する重量%(wt)

g=グラム

RT=室温

Mw=重量平均分子量(g/mol)

PS=粒子サイズ

ppm=総モノマー重量に対する100万重量部

phr=樹脂100重量部に対する重量部

【0041】組成に関する記載において、ひとつのスラッシュ(「/」)はコポリマーを示し、かっこ内の1つのスラッシュにより区切られた数は特定の段のコポリマーの比率を示す。

【0042】一般手順および装置

重量平均分子量(Mw)はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、以下の条件で測定した。溶出液: 禁止剤を含まないTHF、ノミナル流速1ml/分; カラム: Polymer Labs PL

Gel 20ミクロン Mixed A2本;長さ30 cm;カラムは40℃に保持された。第1のカラムの前にプレフィルター、ガートカラムなし;注入:150マイクロリットル;40℃で屈折率検知;流量はサンプルとともに注入されたフローマーカー(p-キシレン)で補正された;サンプル希釈液は1000ccの禁止剤を含まないTHF中、4mlのキシレン;サンプルは希釈液1mlに対して0.5mgを溶解し、Whatmanの0.45ミクロンフィルター、Gelmanの0.45ミクロンフィルター、Gelmanの0.25ミクロンフィルターの3枚を重ねた濾紙で濾過して調製された。上記方法で測定されたサンプルは、Polymer Labs Caliber version 7.0ソフトウェアを用いて620万g/モルのMwとされた、PARALOID(登録商標)K400加工助剤(ローム アンド ハース カンパニー製)に対してキャリブレーションされた。1℃の発熱までの時間、およびピーク発熱までの時間を測定し、表に2に記載した。固体重量%は重量減少分析により行った。PSはBrookhavenBI-90を用いて測定した。

【0043】実施例1

反応はピッチドブレードタービンミキサーを備えた5ガロンのFLUITRON反応器(Fluitron社製)中で行われた。反応器は冷却用のジャケットを有し、反応器およびジャケット温度をモニターするための熱電対を有していた。反応器に20℃の6450gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、1.51gのGAA、373gのポリマーシードおよび355gのDowfax2A1界面活性剤を反応器に投入した。窒素スイープをさらに15分間行った。BMA/BA/MMAを重量比で316.3g/947.7g/6642.6gで混合したモノマー混合物を反応器に加え、250gのDIWでリンスした。反応器内容物は10分間混合され、温度を25℃に調節した。150gのDIWに溶解した0.00592gのCNHP、0.178gのFSH、8.5gのAPS(0.10%)、および150gのDIWと1.85gのNH4OH中に溶解した10.3gのSHS(0.13%)を加え、反応を開始した。反応器温度が70℃に達したときに最大のジャケット冷却をおこない、19分の間に80℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却され、8.28gの追加のBAを加え、ついで25gのDIW中に溶解された0.17gのSFS、および25gのDIW中に溶解された0.1gのtBHPを加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは88nm、pHは2.9、固形分50.1%、Mw=840万であった。

【0044】実施例2

メカニカルブレードハーフムーンスターラー、熱電対、還流コンデンサー、ヒーター、およびクーラーを取り付

けた5リットルの4口ガラスフラスコに、35℃の1850gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、43gのポリマーシードをフラスコに加えた。窒素スイープをさらに15分間行った。670gのDIW、10.1gのRhodacal DS-4界面活性剤、12.75gのTriton X-405界面活性剤、725.5gのVA、171.4gのBA、9.2gのSVSから作られたモノマーエマルジョンを反応器に加え、50gのDIWでリンスした。反応器内容物は10分間混合され、温度を30℃に調節した。30gのDIWに溶解した0.0012gのCNHP、0.0036gのFSH、2.08gのAPS(0.23%)、および30gのDIWと0.3gのNH4OH中に溶解した1.55gのSHS(0.17%)を加え、反応を開始した。100分の間に58℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却され、10gのDIW中に溶解された0.027gのSFS、ついで10gのDIW中に溶解された0.1gのtBHPを加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは143nm、pHは3.3、9、固形分24.4%、Mw=230万であった。

【0045】実施例3

実施例2と同様の反応器に、35℃の1850gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、43gのポリマーシードをフラスコに加えた。窒素スイープをさらに15分間行った。670gのDIW、35gのRhodacal DS-4界面活性剤、897gのVA、9.2gのSVSから作られたモノマーエマルジョンを反応器に加え、50gのDIWでリンスした。反応器内容物は10分間混合され、温度を30℃に調節した。30gのDIWに溶解した0.0012gのCNHP、0.0036gのFSH、2.08gのAPS(0.23%)、および30gのDIWと0.3gのNH4OH中に溶解した1.55gのSHS(0.17%)を加え、反応を開始した。85分の間に58℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却され、10gのDIW中に溶解された0.027gのSFS、ついで10gのDIW中に溶解された0.1gのtBHPを加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは114nm、pHは3.7、固形分22.9%、Mw=220万であった。

【0046】実施例4

実施例2と同様の反応器に、35℃の1500gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、43gのポリマーシードをフラスコに加えた。窒素スイープをさらに15分間行った。670gのDIW、45gのラウリル硫酸ナトリウム界面活性剤、1380gのMMA、154gのEA、2.2gのn-DDMから作られたモノマーエマルジョンを反応器に加え、50gのDIWでリンスした。反応器内容物は10分間混合

され、温度を30℃に調節した。30gのDIWに溶解した0.00153gのCNHP、0.0046gのFSH、1.54gのAPS(0.10%)、および30gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.99gのSHS(0.13%)を加え、反応を開始した。25分の間に64℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却され、10gのDIW中に溶解された0.027gのSFS、ついで10gのDIW中に溶解された0.16gのtBHPを加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは91nm、pHは3.1、固形分39.5%、Mw=200万であった。

【0047】実施例5

実施例2と同様の反応器に、35℃の1500gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、43gのポリマーシードをフラスコに加えた。窒素スイープをさらに15分間行なった。670gのDIW、45gのラウリル硫酸ナトリウム界面活性剤、1380gのMMA、154gのEA、1.1gのn-DDMから作られたモノマーエマルジョンを反応器に加え、50gのDIWでリンスした。反応器内容物は10分間混合され、温度を30℃に調節した。30gのDIWに溶解した0.00153gのCNHP、0.0046gのFSH、1.54gのAPS(0.10%)、および30gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.99gのSHS(0.13%)を加え、反応を開始した。28分の間に66℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却され、10gのDIW中に溶解された0.027gのSFS、ついで10gのDIW中に溶解された0.16gのtBHPを加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは92nm、pHは3.1、固形分39.7%、Mw=280万であった。

【0048】実施例6

実施例2と同様の反応器に、35℃の1670gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、0.245gのGAAをフラスコに加えた。窒素スイープをさらに15分間行なった。320gのDIW、26gのラウリル硫酸ナトリウム界面活性剤、1276gのBA、14.4gのTMPTA、0.38gのALMAから作られた第1段モノマーエマルジョンを反応器に加え、50gのDIWでリンスした。反応器内容物は10分間混合され、温度を30℃に調節した。30gのDIWに溶解した0.00385gのCNHP、0.00128gのFSH、1.28gのAPS(0.10%)、および30gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.66gのSHS(0.13%)を加え、第1段モノマーの反応を開始した。15分の間に51℃の発熱がみられた。反応系は50℃に冷却され、341gのMMAと1.36gのn-DDMの第2段のモノマ

ー混合物を加え、さらに60gのDIWのリンス水を反応器に加えた。10gのDIWに溶解した0.24gのSFSと10gのDIWに溶解した0.256gのSPSをバッチに加えることにより第2段モノマーの反応を開始した。15分の間に14℃の発熱がみられた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは90nm、pHは3.3、固形分40.5%、シェルMw=140万であった。

【0049】実施例7

実施例2と同様の反応器に、35℃の1670gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、0.245gのGAAをフラスコに加えた。窒素スイープをさらに15分間行なった。320gのDIW、26gのSLS、1276gのBA、14.4gのTMPTA、0.38gのALMA、1.36gのn-DDMから作られた、ゴム状コア粒子を調製するための第1段モノマーエマルジョンを反応器に加え、50gのDIWでリンスした。反応器内容物は10分間混合され、温度を30℃に調節した。30gのDIWに溶解した0.00128gのCNHP、0.00385gのFSH、1.28gのAPS(0.10%)、および30gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.66gのSHS(0.13%)を加え、反応を開始した。16分の間に53℃の発熱がみられた。反応系は50℃に冷却され、ハードシェルポリマーを調製するための341gのMMAの第2段のモノマー混合物を加え、さらに60gのDIWのリンス水を反応器に加えた。10gのDIWに溶解した0.24gのSFSと10gのDIWに溶解した0.256gのSPSをバッチに加えることにより反応を開始した。25分の間に14℃の発熱がみられた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは93nm、pHは3.1、固形分40.7%、シェルMw=100万であった。

【0050】実施例8

実施例1と同様の反応器に、35℃の1670gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、0.245gのGAA、50gのDowfax2A1、10gのDIWリンス水をフラスコに加えた。窒素スイープを15分間行なった。第1段モノマーが1276gのBAで作られ、45gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、温度を30℃に調節した。30gのDIWに溶解した0.00123gのCNHP、0.0038gのFSH、1.27gのAPS(0.10%)、および30gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.65gのSHS(0.13%)を加え、反応を開始した。20分の間に52℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却された。残留モノマーが、10gのDIWに溶解した0.024gのSFSと10gのDIWに溶解した0.016gのtBHPをバッチに加えることによりチェイスされた。バッチは

RTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは83 nm、pHは3.8、固形分39.0%、Mw=600万であった。

【0051】実施例9

実施例1と同様の反応器に、20℃の6450 gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、1.51 gのGAA、266 gのポリマーシード、309 gのDowfax 2A1界面活性剤をフラスコに加えた。窒素スリーブをさらに15分間行った。BMA/BA/MMAの重量比316.3 g/947.7 g/6642.6 gの混合物のモノマー混合物が反応器に加えられ、300 gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、温度を25℃に調節した。150 gのDIWに溶解した0.0158 gのCNHP、0.0474 gのFSH、2.53 gのtBHP (0.032%)、10.26 gのAPS (0.10%)、および150 gのDIWと1.85 gのNH₄OH中に溶解した10.26 gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。9分の間に58℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却された。8.28 gのBAを加え、ついで25 gのDIWに溶解した0.17 gのSFSと25 gのDIWに溶解した0.01 gのtBHPをバッチに加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは66 nm、pHは2.9、固形分41.6%、Mw=520万であった。

【0052】実施例10

実施例2と同様の反応器に、60℃の1000 gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、0.09 gのGAA、16.06 gのポリマーシード、20.91 gのDowfax 2A1界面活性剤、および50 gのDIWリンス水をフラスコに加えた。窒素スリーブをさらに15分間行った。232.59 gのMMA、116.3 gのSTY、46.52 gのAN、69.78 gのBAから作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、25 gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合された。50 gのDIWに溶解した0.000118 gのCNHP、0.000352 gのFSH、0.06 gのAPS (0.013%)、および50 gのDIWと0.11 gのNH₄OH中に溶解した0.3 gのSHS (0.064%)を加え、反応を開始した。26分の間に23℃の発熱がみられた。反応系は70℃に冷却された。2.33 gのSTYを反応器に加えた。ついで25 gのDIWに溶解した0.058 gのSFSと25 gのDIWに溶解した0.09 gのtBHPをバッチに加え、チェイスした。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは84 nm、固形分24.1%、Mw=550万であった。

【0053】実施例11

実施例2と同様の反応器に、20℃の1350 gのDI

Wを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、0.245 gのGAA、44.2 gのポリマーシード、57.5 gのDowfax 2A1、および20 gのDIWリンス水をフラスコに加えた。窒素スリーブをさらに15分間行った。306.8 gのBMA、49.4 gのBA、923.5 gのMMAから作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、45 gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、20℃に冷却された。25 gのDIWに溶解した0.000325 gのCNHP、0.000965 gのFSH、0.304 gのAPS (0.0235%)、および25 gのDIWと0.3 gのNH₄OH中に溶解した1.63 gのSHS (0.129%)を加え、反応を開始した。2時間の間に6℃の発熱がみられた。反応系は70℃に冷却された。28.4 gのBMA、56.8 gのBA、56.8 gのMMAの第2のモノマー混合物と、45 gのDIWのリンス水を反応器に加えた。ついで5 gのDIWに溶解した0.142 gのSFSと5 gのDIWに溶解した0.142 gの過硫酸ナトリウムをバッチに加え、反応を開始した。2分の間に2℃の発熱がみられた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは93 nm、固形分45.1%、pH=3.9、Mw=800万であった。

【0054】実施例12

実施例2と同様の反応器に、20℃の1720 gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、0.245 gのGAA、44.2 gのポリマーシード、57.5 gのDowfax 2A1、および20 gのDIWリンス水をフラスコに加えた。窒素スリーブをさらに15分間行った。306.8 gのBMA、49.4 gのBA、923.5 gのMMAから作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、45 gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、20℃に冷却された。25 gのDIWに溶解した0.000159 gのCNHP、0.000477 gのFSH、0.267 gのAPS (0.021%)、および25 gのDIWと0.3 gのNH₄OH中に溶解した1.4 gのSHS (0.11%)を加え、反応を開始した。85分の間に56℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却された。2 gのBAを反応器に加えた。ついで5 gのDIWに溶解した0.027 gのSFSと0.016 gのtBHPをバッチに加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは91 nm、固形分40.0%、pH=4.4、Mw=1010万であった。

【0055】実施例13

実施例2と同様の反応器に、20℃の1350 gのDIWと12.7 gのメチルーアルファシクロデキストリンを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、57.5 gのDowfax 2A1、および20 gのDI

Wリンス水をフラスコに加えた。窒素スリーブをさらに15分間行った。66.1gのBMA、32.7gのBA、1387gのMMA、165.2gのSMAから作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、45gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、20℃に冷却された。25gのDIWに溶解した0.000414gのCNHP、0.00124gのFSH、0.396gのAPS (0.024%)、および25gのDIWと0.6gのNH₄OH中に溶解した2.14gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。20分の間に70℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却された。2gのBAを反応器に加えた。ついで5gのDIWに溶解した0.035gのSFSと0.0121gのtBHPをバッチに加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは66nm、固形分42.8%、Mw=620万であった。

【0056】実施例14

実施例1と同様の反応器に、26℃の6522gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、1.13gのGAA、280gのポリマーシード、266gのDowfax 2A1界面活性剤をフラスコに加えた。窒素スリーブをさらに15分間行った。237.2gのBMA、710.7gのBA、4982gのMMAから作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、200gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、25℃に冷却された。120gのDIWに溶解した0.00444gのCNHP、0.133gのFSH、5.9gのAPS (0.10%)、および150gのDIWと1.85gのNH₄OH中に溶解した7.69gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。23分の間に60℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却された。141.2gのBMA、422.9gのBA、2964.3gのMMAから作られた第2のモノマー混合物が反応器に加えられ、150gのDIWでリンスされた。100gのDIWに溶解した0.00264gのCNHP、0.0791gのFSH、3.5gのAPS (0.10%)、および120gのDIWと1.1gのNH₄OH中に溶解した4.58gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。12分の間に26℃の発熱がみられた。ついで25gのDIWに溶解した0.255gのSFSと25gのDIWに溶解した0.15gのtBHPをバッチに加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは103nm、pH=3.2、固形分53.5%、Mw=920万であった。

【0057】実施例15-A

実施例2と同様の反応器に、35℃の1670gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、0.245gのGAA、43gのポリマーシード、

50gのDowfax 2A1、および20gのDIWリンス水をフラスコに加えた。窒素スリーブをさらに15分間行った。51.2gのBMA、153.4gのBA、1075.2gのMMAから作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、45gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、30℃に冷却された。25gのDIWに溶解した0.000192gのCNHP、0.00576gのFSH、1.278gのAPS (0.10%)、および25gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.66gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。24分の間に59℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却された。1.34gのBAを反応器に加えた。ついで5gのDIWに溶解した0.027gのSFSと0.016gのtBHPをバッチに加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは87nm、固形分40.0%、pH=3.1、Mw=990万であった。

【0058】比較例15-B

Feを使用しないで実施例15-Aが繰り返された。29℃で、25gのDIWに溶解した0.000192gのCNHP、1.278gのAPS (0.10%)、および25gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.66gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。23分の間に63℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却された。1.34gのBAを反応器に加えた。ついで5gのDIWに溶解した0.027gのSFSと0.016gのtBHPをバッチに加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは85nm、固形分40.3%、pH=2.7、Mw=640万であった。

【0059】比較例15-C

銅を使用しないで実施例15-Aが繰り返された。29℃で、25gのDIWに溶解した0.000576gのFSH、1.278gのAPS (0.10%)、および25gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.66gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。23分の間に63℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却された。1.34gのBAを反応器に加えた。ついで5gのDIWに溶解した0.027gのSFSと0.016gのtBHPをバッチに加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは83nm、固形分40.4%、pH=2.7、Mw=630万であった。

【0060】実施例15-A、15-B、15-CのMwの結果は、FeまたはCu単独に比較して、FeとCuの併用は得られるMwを630-640万から、990万に増大させ、驚くべきことに50%よりも多く増大させることを示している。

【0061】実施例16

実施例2と同様の反応器に、35℃の1670gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、0.245gのGAA、43gのポリマーシード、50gのDowfax 2A1、および20gのDIWリンス水をフラスコに加えた。窒素スweepをさらに15分間行った。51.2gのBMA、153.4gのBA、1075.2gのMMAから作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、45gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、30℃に冷却された。25gのDIWに溶解した0.000128gのCNHP、0.00128gのFSH、1.278gのAPS (0.10%)、および25gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.66gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。25分の間に55℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却された。1.34gのBAを反応器に加えた。ついで5gのDIWに溶解した0.027gのSFSと0.016gのtBHPをバッチに加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは87nm、固形分39.8%、pH=2.9、Mw=1040万であった。

【0062】実施例17

実施例2と同様の反応器に、35℃の1670gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、0.245gのGAA、43gのポリマーシード、50gのDowfax 2A1、および20gのDIWリンス水をフラスコに加えた。窒素スweepをさらに15分間行った。51.2gのBMA、153.4gのBA、1075.2gのMMAから作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、45gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、30℃に冷却された。25gのDIWに溶解した0.00192gのCNHP、0.000639gのFSH、1.278gのAPS (0.10%)、および25gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.66gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。30分の間に61℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却された。1.34gのBAを反応器に加えた。ついで5gのDIWに溶解した0.027gのSFSと0.016gのtBHPをバッチに加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは90nm、固形分39.9%、pH=3.0、Mw=950万であった。

【0063】実施例18

実施例2と同様の反応器に、35℃の1670gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、0.245gのGAA、43gのポリマーシード、50gのDowfax 2A1、および20gのDIWリンス水をフラスコに加えた。窒素スweepをさらに15分間行った。115.2gのSTY、281.6gのB

A、883.2gのMMAから作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、45gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、30℃に冷却された。25gのDIWに溶解した0.000965gのCNHP、0.00288gのFSH、1.276gのAPS (0.10%)、および25gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.66gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。65分の間に65℃の発熱がみられた。反応系は65℃に冷却された。さらに10gのDIWに溶解した0.054gのSFSと0.032gのtBHPをバッチに加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは88nm、固形分39.5%、pH=3.0、Mw=840万であった。

【0064】実施例19

実施例2と同様の反応器で反応が行われた。溶存酸素濃度がMettler-Toledoシリーズ4300溶存酸素計により測定された。酸素計は、20℃で1気圧における0.5重量%の亜硫酸水素ナトリウム水性溶液に電極を浸けて、0ppmにキャリブレーションされた。反応器に、35℃の1670gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、0.245gのGAA、43gのポリマーシード、50gのDowfax 2A1、および20gのDIWリンス水をフラスコに加えた。窒素スweepをさらに15分間行った。51.2gのBMA、154.8gのBA、1075.2gのMMAから作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、45gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、30℃に冷却された。開始剤を添加する前の溶存酸素の測定値は7.4ppmであった。25gのDIWに溶解した0.000959gのCNHP、0.00288gのFSH、1.278gのAPS (0.10%)、および25gのDIWと0.3gのNH₄OH中に溶解した1.66gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。開始反応が生じた際には測定された溶存酸素濃度は0.43ppmであり、25分の間に62℃の発熱がみられる間、0.2ppmから0.5ppmの間に保持されていた。反応系は60℃に冷却された。さらに5gのDIWに溶解した0.027gのSFSと0.016gのtBHPをバッチに加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは85nm、固形分40.2%、pH=3.1、Mw=910万であった。プロセスの間の溶存酸素濃度の測定値は以下の表1に示される。

【0065】実施例20

実施例2と同様の反応器に、35℃の1670gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、30gのDIWに溶解した炭酸ナトリウム5g、43gのポリマーシード、50gのDowfax 2A1、および20gのDIWリンス水をフラスコに加えた。フ

イッシャー pH 計による pH 測定値は 9.3 であった。窒素スリーブをさらに 15 分間行った。51.2 g の BMA、154.8 g の BA、1075.2 g の MMA から作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、45 g の DIW でリンスされた。この時点で、反応混合物の pH は 10.2 であった。反応器内容物は 10 分間混合され、30℃ に冷却された。25 g の DIW に溶解した 0.000959 g の CNHP、0.00288 g の FSH、1.598 g の APS (0.125%)、および 25 g の DIW と 0.3 g の NH₄OH 中に溶解した 1.66 g の SHS (0.13%) を加え、反応を開始した。開始反応が生じた際の pH は 10.2 であった。65 分の間に 57℃ の発熱がみられた。反応系は 60℃ に冷却された。5 g の DIW に溶解した 0.027 g の SFS と 0.016 g の tBHP をバッチに加えた。バッチは RT に冷却され、400 ミクロンのフィルターで濾過された。PS は 121 nm、固形分 40.1%、pH = 8.5、Mw = 1200 万であった。

【0066】実施例 21

実施例 2 と同様の反応器に、35℃ の 1670 g の DIW を投入し、窒素で 30 分間スパージした。スパージ後、0.245 g の GAA、43 g のポリマーシード、50 g の Dowfax 2A1、および 20 g の DIW リンス水をフラスコに加えた。窒素スリーブをさらに 15 分間行った。51.2 g の BMA、153.4 g の BA、1075.2 g の MMA から作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、45 g の DIW でリンスされた。反応器内容物は 10 分間混合され、30℃ に冷却された。25 g の DIW に溶解した 0.0115 g の CNHP、0.00383 g の FSH、1.598 g の APS (0.125%)、および 25 g の DIW と 0.3 g の NH₄OH 中に溶解した 1.66 g の SHS (0.13%) を加え、反応を開始した。75 分の間に 61℃ の発熱がみられた。反応系は 60℃ に冷却された。1.34 g の BA を反応器に加えた。ついで 5 g の DIW に溶解した 0.027 g の SFS と 0.016 g の tBHP をバッチに加えた。バッチは RT に冷却され、400 ミクロンのフィルターで濾過された。PS は 103 nm、固形分 39.8%、pH = 3.1、Mw = 820 万であった。

【0067】比較例 22

実施例 2 と同様の反応器に、35℃ の 1705 g の DIW を投入し、窒素で 30 分間スパージした。スパージ後、10 g の DIW に溶解した 0.25 g の GAA、44.2 g のポリマーシード、57.5 g の Dowfax 2A1、および 20 g の DIW リンス水をフラスコに加えた。窒素スリーブをさらに 15 分間行った。306.8 g の BMA、49.4 g の BA、923 g の MMA から作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、50 g の DIW でリンスされた。反応器内容物は 10 分間混合

され、30℃ に冷却された。20 g の DIW に溶解した 0.078 g の EDTA、0.006 g の FSH、3.26 g の tBHP (0.25%)、および 20 g の DIW に溶解した 1.29 g の SFS (0.10%) を加え、反応を開始した。195 分の間に 55℃ の発熱がみられた。反応系は 67℃ に冷却された。2 g の BA、5 g の DIW に溶解した 0.027 g の SFS と 0.016 g の tBHP をバッチに加えた。バッチは RT に冷却され、400 ミクロンのフィルターで濾過された。PS は 96 nm、固形分 39.9%、pH = 3.2、Mw = 680 万であった。

【0068】実施例 22 と実施例 16 とを比較すると、等しい固形分量と同等のバッチサイズであるが、金属イオン種の合計量を 5.0 ppm 未満に保つことにより、生産性の向上が達成されることが明らかである。その結果、本発明の方法によればより大きな分子量のポリマーが、より短い時間で合成できる。

【0069】実施例 23

実施例 2 と同様の反応器に、35℃ の 1690 g の DIW を投入し、窒素で 30 分間スパージした。スパージ後、0.245 g の GAA、43 g のポリマーシード、50 g の Dowfax 2A1、および 20 g の DIW リンス水をフラスコに加えた。窒素スリーブをさらに 15 分間行った。230.4 g の BA、1049.6 g の MMA から作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、45 g の DIW でリンスされた。反応器内容物は 10 分間混合され、30℃ に冷却された。25 g の DIW に溶解した 0.00096 g の CNHP、0.00288 g の FSH、1.09 g の APS (0.085%)、および 30 g の DIW と 0.3 g の NH₄OH 中に溶解した 1.66 g の SHS (0.13%) を加え、反応を開始した。25 分の間に 63℃ の発熱がみられた。反応系は 60℃ に冷却された。5 g の DIW に溶解した 0.054 g の SFS と 0.032 g の tBHP をバッチに加えた。バッチは RT に冷却され、400 ミクロンのフィルターで濾過された。PS は 84 nm、固形分 39.9%、pH = 2.8、Mw = 960 万であった。このプロセスの間の溶存酸素測定値は以下の表 1 に示される。

【0070】実施例 24

実施例 2 と同様の反応器に、RT の 1400 g の DIW を窒素雰囲気投入し、窒素で 30 分間スパージし、窒素スリーブを 10 分間行い、脱酸素した。285 g の DIW、SLS の 28% 溶液 71.6 g、900 g の EA、90 g の MMA、および 10 g の AA から調製されたモノマープレエマルジョン、および 30 g の DIW リンス水をフラスコに加えた。合計 44 g の DIW に溶解した 0.004 g の CNHP、0.006 g の FSH、0.24 g の APS、および 1.1 g の SHS を加え、反応を開始した。7 分の間に 68℃ の発熱がみられた。反応系は 60℃ に冷却され、10 g の DIW に溶解した

0.015gのFSHを加え、ついで合計80gのDIWに溶解した3.4gのtBHPと1.68gのイソアスコルビン酸をバッチに加えた。2時間後温度は45℃であり、14%のNH₄OH水の14gでpHを上げた。反応生成物はRTに冷却され、100メッシュのスクリーンで濾過された。PS70nm、固形分34.7%、pH=8.3、Mw=120万のポリマーラテックスが得られた。

【0071】実施例25

実施例2と同様の反応器に、RTの1400gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージし、窒素スイープを10分間行い、脱酸素した。232gのDIW、SLSの28%溶液71.6g、615gのEA、350gのBA、および35gのAAから調製されたモノマープレエマルジョン、および30gのDIWリンス水をフラスコに加えた。合計44gのDIWに溶解した0.004gのCNHP、0.006gのFSH、0.24gのAPS、および1.1gのSHSを加え、反応を開始した。4分の間に67℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却され、合計60gのDIWに溶解した2.5gのtBHPと1.25gのイソアスコルビン酸を加えた。反応生成物はRTに冷却された。PS64nm、固形分34.9%、pH=4.3、Mw=260万のポリマーラテックスが得られた。

【0072】実施例26

実施例1と同様の反応器に、30℃の8340gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、1.51gのGAA、373gのポリマーシード、355gのDowfax2A1界面活性剤をフラスコに加えた。窒素スイープをさらに15分間行った。BMA/BA/MMAの重量比、316.3g/947.7g/6642.6gの混合物から作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、250gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、25℃にされた。150gのDIWに溶解した0.00592gのCNHP、0.178gのFSH、8.5gのAPS (0.10%)、および150gのDIWと1.85gのNH₄OH中に溶解した10.3gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。反応器温度が70℃に達したときに最大のジャケット冷却をおこない、20分の間に66℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却され、8.28gの追加のBAを加え、ついで25gのDIW中に溶解された0.17gのSFS、および25gのDIW中に溶解された0.1gのtBHPを加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは85nm、pHは3.2、固形分46.0%、Mw=970万であった。エマルジョンはスプレードライされ、粉末にされた。

【0073】実施例27

実施例1と同様の反応器に、30℃の8340gのDI

Wを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、1.51gのGAA、373gのポリマーシード、355gのDowfax2A1界面活性剤をフラスコに加えた。窒素スイープをさらに15分間行った。BMA/BA/MMAの重量比、316.3g/947.7g/6642.6gの混合物から作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、250gのDIWでリンスされた。反応器内容物は10分間混合され、25℃にされた。150gのDIWに溶解した0.00592gのCNHP、0.178gのFSH、8.5gのAPS (0.10%)、および150gのDIWと1.85gのNH₄OH中に溶解した10.3gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。反応器温度が70℃に達したときに最大のジャケット冷却をおこない、20分の間に62℃の発熱がみられた。反応系は60℃に冷却され、8.28gの追加のBAを加え、ついで25gのDIW中に溶解された0.17gのSFS、および25gのDIW中に溶解された0.1gのtBHPを加えた。バッチはRTに冷却され、400ミクロンのフィルターで濾過された。PSは88nm、pHは3.1、固形分45.2%、Mw=1040万であった。エマルジョンは引き続きスプレードライされた。

【0074】実施例28

実施例1と同様の反応器に、35℃の5250gのDIWを投入し、窒素で30分間スパージした。スパージ後、1.13gのGAAをフラスコに加えた。窒素スイープをさらに15分間行った。1300gのDIW、127gのDowfax2A1、1021.5gのBA、および4533gのMMAから作られたモノマー混合物が反応器に加えられ、さらに200gのDIWが加えられた。反応器内容物は10分間混合され、30℃にされた。120gのDIWに溶解した0.00416gのCNHP、0.0125gのFSH、5.9gのSPS (0.10%)、および120gのDIWと1.85gのNH₄OH中に溶解した7.69gのSHS (0.13%)を加え、反応を開始した。反応器温度が70℃に達したときに最大のジャケット冷却をおこない、30分の間に57℃の発熱がみられた。反応系は30分保持された後、80℃に冷却された。300gのDIW中に溶解された6.4gのSPSが反応器に加えられた。第2のモノマーエマルジョンは、860gのDIW、84.8gのDowfax2A1、681gのBA、および3022.2gのMMAを含む。第2の触媒 (開始剤) 溶液は150gの水中の2.6gのSPSを含む。第2のモノマーエマルジョンと、触媒は60分にわたり、ゆっくりと反応器内に供給された。この供給終了後、モノマーエマルジョンと触媒は、それぞれ250gと20gのDIWでリンスされた。反応器内容物をその温度で15分間保持した後、25gのDIW中に溶解された0.25gのSFS、および25gのDIW中に溶解された

0.5 g の t BHP を加えた。反応器内容物は RT に冷却され、400 ミクロンのフィルターで濾過された。P S は 109 nm、pH は 2.4、固形分 51.7%、Mw = 880 万であった。このプロセスの間の溶存酸素測

定値は以下の表 1 に示される。実施例 1-28 の組成とプロセスの結果は表 2 に示される。

【0075】

【表 1】

表 1：溶存酸素濃度測定値のまとめ

| 下記工程の直後に 測定された： | 溶 存 酸 素 濃 度 , ppm | | |
|--------------------|-------------------|----------|---------------------|
| | 実 施 例 19 | 実 施 例 23 | 実 施 例 28 (第 1 段) |
| 30 分の窒素スパージ | 0.94 | 5.32 | 6.31 |
| 15 分の窒素スweep | 0.84 | 4.93 | - |
| モノマー混合物の添加 | 7.57 | 6.00 | - |
| 開始剤および SHS の添加 | 5.60 | 4.39 | 1.23 |
| SHS の添加後 1 分 | 0.43 | 0.34 | 0.99 |
| SHS の添加後 5 分 | 0.50 | 0.01 | 0.01 - 0.05 |

【0076】

【表 2】

表 2: Cu-Fe 金属イオン量の開始速度および分子量に及ぼす効果のまとめ

| 実施例 No. | 段 | 段の組成 | Cu, ppm | Fe, ppm | 1°C 発熱時間 (分) | ピーク 発熱時間 (分) | 発熱ピーク 温度 (°C) | Mw, (百万) |
|------------|---------------|--|---------|---------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------|
| 1 | 単一ショット | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.20 | 0.45 | 4 | 19 | 106.7 | 8.4 |
| 2 | 単一ショット | 19 BA / 80.75 VAC / 0.25 SVS | 0.34 | 0.75 | 60 | 100 | 88.6 | 2.3 |
| 3 | 単一ショット | 99.75 VAC / 0.25 SVS | 0.34 | 0.75 | 10 | 85 | 75.2 | 2.2 |
| 4 | 単一ショット | 80 MMA / 10 EA / 0.14 nDDM | 0.27 | 0.60 | 6 | 28 | 92.7 | 2.0 |
| 5 | 単一ショット | 90 MMA / 10 EA / 0.07 nDDM | 0.27 | 0.60 | 4 | 31 | 93.1 | 2.8 |
| 6 | 単一ショット 第1段 | 98.57 BA / 0.03 ALMA / 1 TMPTA | 0.82 | 0.20 | 2 | 15 | 82.3 | 2.4 |
| 6 | 単一ショット 第2段 | 99.6 MMA / 0.4 nDDM | | | 5 | 15 | 59.9 | 1.4 |
| 7 | 単一ショット 第1段 | 98.57 BA / 0.03 ALMA / 1 TMPTA / 0.4 nDDM | 0.27 | 0.60 | 3 | 14 | 83 | 1.4 |
| 7 | 単一ショット 第2段 | 100 MMA | | | 7 | 25 | 59 | 1.0 |
| 8 | 単一ショット | 100 BA | 0.27 | 0.60 | 3 | 20 | 82.2 | 6.0 |
| 9 | 単一ショット | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.55 | 1.21 | 1 | 9 | 88.1 | 5.2 |
| 10 | 単一ショット | 50 MMA / 15 BA / 25 Sty / 10 AN | 0.07 | 0.15 | 2 | 29 | 71 | 5.5 |
| 11 | 単一ショット 第1段 | 72 MMA / 4 BA / 24 BMA | 0.07 | 0.15 | 105 | 130 | 85.7 | 8.5 |
| 11 | 単一ショット 第2段 | 40 MMA / 40 BA / 20 BMA | | | 1 | 2 | 72.6 | 8.0 |
| 12 | 単一ショット | 72 MMA / 4 BA / 24 BMA | 0.03 | 0.08 | 60 | 85 | 76 | 10.1 |
| 13 | 単一ショット | 84 MMA / 2 BA / 4 BMA / 10 SMA | 0.07 | 0.15 | 5 | 20 | 85 | 6.2 |
| 14 | 単一ショット 第1段 | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.20 | 0.45 | 3 | 23 | 85.7 | 9.4 |
| 14 | 単一ショット 第2段 | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.20 | 0.45 | 1 | 12 | 83 | 9.2 |

| 実施例 No. | 段 | 段の組成 | Cu, ppm | Fe ppm | 1°C 発熱時間 (分) | ピーク 発熱時間 (分) | 発熱ピーク 温度 (°C) | Mw, (百万) |
|-------------|---------------|--------------------------|---------|--------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------|
| 15-A | 単一ショット | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.41 | 0.90 | 2 | 25 | 84.8 | 9.9 |
| 比較例 15-B | 単一ショット | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.41 | - | 2 | 23 | 92.2 | 6.4 |
| 比較例 15-C | 単一ショット | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | - | 0.90 | 2 | 24 | 93.3 | 6.3 |
| 16 | 単一ショット | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.27 | 0.20 | 3 | 25 | 83 | 10.4 |
| 17 | 単一ショット | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.41 | 0.10 | 8 | 30 | 90 | 9.5 |
| 18 | 単一ショット | 88 MMA / 22 BA | 0.20 | 0.45 | 8 | 65 | 85 | 8.4 |
| 19 | 単一ショット | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.20 | 0.45 | 4 | 25 | 91 | 9.1 |
| 20 | 単一ショット | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.20 | 0.45 | 12 | 65 | 85 | 12.0 |
| 21 | 単一ショット | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 2.48 | 0.60 | 45 | 75 | 89 | 8.2 |
| 比較例 22 | 単一ショット | 72 MMA / 4 BA / 24 BMA | 1.37 | 12.25 | 145 | 195 | 85 | 6.8 |
| 23 | 単一ショット | 82 MMA / 18 BA | 0.20 | 0.45 | 2 | 63 | 91 | 9.6 |
| 24 | 単一ショット | 9 MMA / 90 EA / 1 AA | 1.09 | 1.21 | | 7 | 90 | 1.2 |
| 25 | 単一ショット | 35 BA / 61.5 EA / 3.5 AA | 1.09 | 1.21 | | 4 | 97 | 2.6 |
| 26 | 単一ショット 第1段 | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.20 | 0.45 | 3 | 20 | 91.4 | 9.7 |
| 27 | 単一ショット 第1段 | 84 MMA / 12 BA / 4 BMA | 0.20 | 0.45 | 3 | 20 | 87.1 | 10.4 |
| 28 | 単一ショット 第1段 | 82 MMA / 18 BA | 0.20 | 0.45 | 3 | 30 | 87.2 | 8.7 |
| 28 | 徐々に第2段 第2段 | 82 MMA / 18 BA | | | | | | 8.8 |

【0078】実施例29-37

PVCの加工助剤としての使用

A. セクションBおよびCにおける使用のためのPVC
フォームマスターバッチの調製

PVC樹脂 (K値 62) :

アゾジカルボンアミド (ブロー剤)

錫安定剤

ステアリン酸カルシウム (潤滑剤)

パラフィンワックス 165 (潤滑剤)

PARALOID K175

以下の表に記載された配合物が、本発明により調製され
た組成物のプラスチック添加剤ポリマーとしての効果を
示すためのPVCマスターバッチとして使用された。

【0079】

100

0.65 phr

1.5 phr

1.0 phr

0.5 phr

0.5 phr

TiO₂ (顔料)
CaCO₃ (フィラー)

【0080】マスターバッチブレンド (約15kg) が、40リットルのHenschel Blenderを用いて、配合物成分を以下の通りブレンドすることにより調製された：PVCを供給し、ブレードの回転を始め、ブレンダーの温度をほぼ3-5℃/分で摩擦熱により上昇させる。PVCとブロー剤を供給した後、残りの成分を添加口から、温度が上昇するにつれて、ほぼ示した温度で添加する：PVCとブロー剤をブレンダーに供給し、蓋を締める。ミキシングブレードを約1000rpmで回転させる。温度をモニターする。冷却はしない。52℃で錫安定剤を加える。潤滑剤を66℃で加える。潤滑加工助剤を77℃で加える。顔料を88℃で加える。フィラーを90℃で加える。100℃で冷却水を流し始める。ブレード速度をほぼ最低 (約200rpm) に下げる。45℃に冷却し、ブレードを止め、ブレンダーからマスターバッチ粉末を回収する。

【0081】B. PVCフォーム加工助剤としての効果：フリーフォームロッド試験 (Free Foam Rods Testing)

実施例1, 10, 11, 12, 13, 14, 18および23で調製されたエマルジョンのそれぞれを、実験室スケールのスプレードライヤーを使用してスプレードライし、粉末生成物を製造した。これらのスプレードライされたポリマーのそれぞれを、PVCフォームの加工助剤として試験した。これらの実施例のそれぞれの粉末は、

1. 0phr

5. 0phr

別個にRTで4phrで、上記のPVCフォームマスターバッチ粉末を入れたバッグ内でブレンドされた。試験のために、以下の装置および条件によりPVCフリーフォームロッドを製造した：Haake Rheocord 90 Single Screw Extruder；スクリュウ圧縮比：3.3/1。スクリュウのL/D比は24/1。ダイ：3/16インチのHaake丸棒ダイ。運転条件：スクリュウ速度 60rpm。設定温度プロファイル：ゾーン1：170℃、ゾーン2：180℃、ゾーン3：190℃。ダイ：170℃。粉末は重力流れ (gravity flood) により供給された。上記の装置、条件、PVCフォーム配合物を用い、フリーエクスパンションフォームロッドを製造した。実施例1, 10, 11, 12, 13, 14, 18および23からの粉末サンプルのそれぞれについて、PVCフォーム加工助剤としての効果が試験された。実施例1および14についてはさらに2.5%のポリマー流動助剤が加えられた。市販の加工助剤、PARALOID K400 (ロームアンド ハース カンパニー製) も、比較のため同様に試験された。膨張比 (冷却されたフォームロッドの直径とダイの直径との比) を測定し、以下の表に記載した。

【0082】

【表4】

B. PVCフォーム加工助剤としての効果：フリーフォームロッド試験

| 実施例 No. | 加工助剤ソース | 密度 (g/cc) | 膨 張 化 |
|----------|--------------------|-----------|-------|
| 比 較 例 29 | PARALOID (TM) K400 | 0.40 | 2.42 |
| 30 | Ex. 1 | 0.38 | 2.51 |
| 31 | Ex. 10 | 0.56 | 1.95 |
| 32 | Ex. 11 | 0.39 | 2.46 |
| 33 | Ex. 12 | 0.38 | 2.60 |
| 34 | Ex. 13 | 0.44 | 2.47 |
| 35 | Ex. 14 | 0.39 | 2.49 |
| 36 | Ex. 18 | 0.39 | 2.36 |
| 37 | Ex. 23 | 0.39 | 2.52 |

【0083】試験結果は、本発明のポリマーがPVCフォームの加工助剤として有用であることを示している。ロッドはすべてなめらかな表面を有し、密度は小さかった。フォーム加工助剤の添加なしには、PVC配合物はブロー剤により発生された泡を適当に維持することができないことは銘記されるべきである。製造されたロッドは、完全性に欠け、崩壊する。そのようなロッドは不良な表面と低い膨張を示し、非常に小さい密度減少を示す。試験された物質のすべてが、PVCフォーム加工助剤として等級 (degree) を変える作用をしている。

【0084】実施例38-48

PVCにおける加工助剤としての効果

本発明により調製されたポリマー、4phrを含むPVCが、先に記載されたと同じ方法により調製された。これらのブレンドは以下の装置を使用して、融解の促進効果について試験された：Haake Rheocord 90；付属装置：Haake Bowl；設定温度：170℃；パドル速度：45rpm；サンプル供給量：60g。実施例1, 4, 10, 11, 12, 13, 14, 18および23のプラスチック添加剤について、それぞれ融解促進PVC加工助剤としての効果が試験され

た。市販の加工助剤、PARALOID K400（ロームアンド ハース カンパニー製）も、比較のため同様に試験された。加工助剤を含まない配合物も対照として試験された。融解時間は、初期圧縮時間から、トルクと時間を測定してトルクが最大となるまでの時間として

決定された。それぞれのサンプルは2回試験され、2回の試験の平均を以下の表に示した。

【0085】

【表5】

| 実施例 No. | 加工助剤ソース | 融解時間 (秒) |
|----------|--------------------|----------|
| 対 照 例 38 | 加工助剤なし | 130 |
| 比 較 例 39 | PARALOID (TM) K400 | 80 |
| 40 | Ex. 1 | 80 |
| 41 | Ex. 4 | 60 |
| 42 | Ex. 10 | 43 |
| 43 | Ex. 11 | 54 |
| 44 | Ex. 12 | 78 |
| 45 | Ex. 13 | 48 |
| 46 | Ex. 14 | 86 |
| 47 | Ex. 18 | 56 |
| 48 | Ex. 23 | 70 |

【0086】試験結果は本発明により調製されたポリマーはPVC樹脂において融解時間を減少させるために有用であることを示している。本発明のポリマーは市販の加工助剤、PARALOID K400に比較してほぼ同じか、または実質的に短い融解時間を提供する。

【0087】実施例49および50

| | |
|-------------------|------|
| PVC (Geon 27) | 100 |
| ADVASTAB TM-181 | 0.9 |
| HOSTALUB XL-165 | 0.9 |
| AC629A | 0.1 |
| ステアリン酸カルシウム | 1.4 |
| PARALOID K-120N | 0.5 |
| TiO ₂ | 1.0 |
| CaCO ₃ | 10.0 |
| 実施例7の耐衝撃性改良剤 | 4.0 |

【0088】ADVASTABはローム アンド ハース カンパニーの登録商標

HOSTALUBはクラリアントの登録商標

AC629Aはアライドシグナル社製の酸化ポリエチレンワックス

【0089】6インチのシートダイと冷却された取りだしロールを有するCM-552軸スクリュウ押出機（Cincinnati Milacron社製）を用い、以下の条件で約0.5cmの厚さのシートにブレンドを押し出した。押出ゾーン 182℃：ダイゾーン 191℃： 熔融温度184℃：ローラー 54℃。比較のためのブレンド（実施例50）を、市販のアクリル耐衝撃性改良剤 PARALOID KM-334（ローム

PVCの耐衝撃性改良剤としての効果

実施例7のプラスチック添加剤ポリマーディスパージョンがスプレードライされて乾燥粉末にされ、以下のPVCマスターバッチ樹脂と4phrの量でブレンドされた（実施例49）。

アンド ハース カンパニー製）を用いて調製した。押し出されたシートは試験片に切断され、23℃で耐衝撃性試験を行い、脆性破壊と延性破壊の比率を測定することにより、耐衝撃性改良剤としてのプラスチック添加剤の効果を測定した。ドロップダート（drop-dart）耐衝撃性試験を、188in-lbの一定ダートエネルギー下で行った。以下の表に示された結果は、実施例7のコアシェルプラスチック添加剤は、市販のKM-334耐衝撃性改良剤に比較して、より優れた耐衝撃性改良特性を有することを示している。

【0090】

【表6】

| | 実施例 49 | 比較例 50 |
|-----------|--------|--------|
| # 延 性 破 壊 | 17 | 12 |
| # パ ス | 1 | 7 |
| # 脆 性 破 壊 | 2 | 1 |

【0091】実施例51-60

プラスチック用の水性コーティングとしての効果

本発明にかかる水性粒子ディスパージョンのいくつか、極性の異なる種々のプラスチック部品の表面上にスポンジで広げられ、プラスチックのためのコーティングとしての効果が試験された。粒子ディスパージョンはコーティングの前に最初に揺り動かされた。コーティングした後、サンプルはカバーされ、室温で少なくとも1日

静置された。コーティングの広がる能力と、プラスチック部品に接着する能力が観察され、結果が以下の表に示される。

【0092】

【表7】

表：プラスチック用コーティング

| 実施例 No. | プラスチック基体 (a) | プラスチック 極性 | プラスチック コーティング | ディスパージョン の被覆性 | プラスチックへの 乾燥接着性 |
|---------|--------------|-----------|---------------|---------------|----------------|
| 51 | PP | 極小 | 実施例 24 | 少し被覆 | 接 着 |
| 52 | PP | 極小 | 実施例 25 | 被 覆 | 接 着 |
| 53 | PMMA | 小 | 実施例 24 | 被 覆 | 接 着 |
| 54 | PMMA | 小 | 実施例 25 | 被 覆 | 接 着 |
| 55 | PBT | 中 | 実施例 24 | 良好に被覆 | 接 着 |
| 56 | PBT | 中 | 実施例 25 | 良好に被覆 | 接 着 |
| 57 | PVC | 大 | 実施例 24 | 被 覆 | 接 着 |
| 58 | PVC | 大 | 実施例 25 | 被 覆 (b) | 接 着 |
| 59 | ナイロン | 極大 | 実施例 24 | 被 覆 (c) | 接 着 |
| 60 | ナイロン | 極大 | 実施例 25 | 被覆せず | 接着せず |

【0093】(a) PP-ポリプロピレン、6523ホモポリマー (Montell)

PMMA-ポリメチルメタアクリレート、PLEXIGLAS G (AtoHaas)

PBT-ポリ (ブチレン テレフタレート)、VALOX 315 (GEプラスチック)

PVC-ポリビニルクロライド、PARALOID KM653 (ローム アンド ハース カンパニー製) で強化されたウインドーサイド配合物

ナイロン-Capron 8202 ナイロン6 (アライドケミカル製)、PARALOID EXL-2611 (ローム アンド ハース カンパニー製) で強化された

(b) 実施例57ほど良くはない

(c) 実施例58ほど良くはない

【0094】上記の表の結果を見ると、実施例24および25で作られたポリマーディスパージョンは、極性の高いものから低いものまで、種々の範囲のプラスチック被覆し、接着することがわかる。これらの結果は、表面極性の異なる多くのプラスチックが、本発明のポリマーディスパージョンにより均一に被覆されることを示している。

【0095】PVCフォーム加工助剤としての効果：フリーフォームシート

実施例26のエマルジョンをスプレードライして粉末製品を得た。セクションAのものと同様のPVCマスターバッチ配合物が、PVCフォームシートの製造に使用するために調製された。アゾジカルボンアミド (ブロー剤) の使用量は0.65 phrであった。粉末にされた実施例26は、4.5 phrの量でポストブレンドされた。PVC配合物をフォームシートに加工するために使用された装置は、CM55コニカル、インターメッシッ

ング、対向回転2軸スクリュウ押出機 (Cincinnati Millacron) であった。PVC配合物はCM55にフラッドフィードされた (flood fed)。使用された条件は以下の通りである：設定温度：バレルゾーン1=166℃；バレルゾーン2=174℃；バレルゾーン3=182℃；バレルゾーン4=191℃；スクリュウオイル=166℃；ダイボディ=168℃；ダイリップ=135℃；ロール温度=66℃；スクリュウ回転数=750 rpm；リップギャップ=1.55mm。製造されたフォームシートは厚さ3.28mm、幅500mmであった。表面はなめらかで平らであった。密度は0.52 g/ccであった。この配合物は加工助剤なしでは、この密度の減少で妥当な品質のフォームシートを製造することはできない。

【0096】PVCフォーム加工助剤としての効果：セルカ (celuka) フォームプロファイル

実施例27のポリマーディスパージョンをスプレードライし、スプレードライヤーを用いて生成した粉末生成物を形成した。PVC セルカタイプマスターバッチ配合物を、PVCフォームプロファイルの製造に使用するために、鉛安定剤を使用して調製した。実施例27からの粉末プラスチック添加剤は、6.5 phrの量でブレンドされた。PVC配合物をフォームプロファイルに加工するために使用された装置は、フラッドフィードされた46mmパラレル2軸スクリュウ押出機 (Bausano Group) で、9mm厚のスカートプロファイルダイを使用した。スクリュウ速度は29 rpmであった。バレルゾーン1から8の設定温度は以下の通りであった：140℃/150℃/160℃/170℃/175℃/170℃/165℃/160℃。フォームプロファイルは0.53 g/ccの密度と、非常になめらかな光沢のある表面を有していた。この配合物は加工助剤な

しては、この密度の減少または妥当な表面品質のフォー ムプロファイルを製造することはできない。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターコード (参考) |
|--------------------------|---|------------------------|--|
| C 08 L 33/12 101/00 | | C 08 L 33/12 101/00 | |
| (72)発明者 | キャサリン・スー・ライス アメリカ合衆国ペンシルバニア州19038, グレンサイド, ステーション・アベニュー・204 | (72)発明者 | パトリシア・マリー・レスコ アメリカ合衆国ペンシルバニア州18942, オッツビル, レッド・ヒル・ロード・191 |
| (72)発明者 | カーク・ハロルド・モーヤー アメリカ合衆国ペンシルバニア州19067, ヤードリー, ホールズ・レーン・4 | F ターム (参考) | 4F071 AA24 AA33X AB07 AB08 AD02 AE11 AF14 AF25 BA01 BB04 BB05 BB06 BC01 BC03 BC04 BC07 |
| (72)発明者 | リチャード・ジョーン・ケッツ, ジュニア アメリカ合衆国ニュージャージー州08540, プリンストン, アスター・コート・16 | | 4J002 BB001 BC061 BD041 BD051 BD181 BG042 BG052 BG062 BG101 BN151 CF001 CG001 CL001 FD172 |
| (72)発明者 | ユージーン・パトリック・ドアティー アメリカ合衆国ペンシルバニア州19047, ラングホーン, チルトン・ロード・200 | | 4J011 KB07 KB09 KB22 KB29 4J015 CA03 CA05 CA15 4J100 AL03P AL03Q AL03R CA05 CA29 DA01 FA08 FA20 |